

論文 細骨材種類が近赤外分光法によるモルタル中の塩化物イオン濃度推定に与える影響

郡 政人*1・立川 亮*2・上田 隆雄*3・水口 裕之*4

要旨: コンクリート中の塩化物イオン濃度を現場で短時間に推定する手法として、近赤外分光法が注目されている。近赤外分光法では、コンクリート表面や、コンクリートから採取したドリル粉末に光を照射し、その反射光から得られる吸光度スペクトルを分析することで塩化物イオン濃度を推定するが、この際、特に細骨材の種類によって吸光度スペクトルが変化することが懸念される。そこで本研究では、徳島県内の生コン工場で使用されている数種類の細骨材を用いて実験的検討を行った。この結果、細骨材の含有鉱物によって吸光度スペクトルは変化するものの、塩化物イオンの推定値に与える影響は比較的小さいことが分かった。

キーワード: 近赤外分光法, 細骨材種類, 吸光度スペクトル, 塩化物イオン濃度, 重回帰分析

1. はじめに

塩害環境下にあるコンクリート構造物を適切に維持管理していくためには、塩害による劣化損傷がコンクリート表面に顕在化する前に、表面から鋼材位置までのかぶりコンクリート中の塩化物イオン（以下 Cl^- と記述する）の濃度分布を把握した上で、将来の劣化予測に基づいた適切な予防保全対策を講じる必要がある。このコンクリート構造物中の Cl^- 濃度の測定は、一般に JIS A 1154 に準拠した化学分析により実施される。この場合、実構造物からコンクリートコアやドリル粉末試料を採取して試験室に持ち帰る必要がある。さらに試料の微粉碎や薬品の添加等、測定までの前処理、ならびに電位差滴定等による測定に多大な手間と時間を要する。このような背景のもと、現位置で比較的簡単に短時間でコンクリート中の Cl^- 濃度を推定する手段として、近赤外分光法を用いた手法が注目されている。

これまでの著者らの研究^{1),2),3)}により、近赤外分光法を用いてコンクリート中の Cl^- 濃度の把握が概ね可能であることを確認している。これは、JIS 法にしたがって測定したコンクリート粉末試料の全 Cl^- 濃度と、同試料を近赤外分光法により測定した特定波長域の吸光度との関係を重回帰分析により解析し、特定波長の吸光度からコンクリート中の Cl^- 濃度を推定する手法である。

コンクリートやモルタルに対して近赤外分光法による測定を実施する場合、細骨材の影響は避けられない。コンクリートの構成材料である骨材は自然生成物であることから、多種多様の鉱物が含まれているため、骨材の種類によっては Cl^- 濃度を検出する波長域内に特異な吸光度を示す鉱物を含有している可能性がある。

そこで本研究では、実際に徳島県内の生コンクリート

工場で使用されている数種類の細骨材単体について吸光度特性を把握するとともに、これらの細骨材を用いて混入 Cl^- 量の異なるモルタル供試体を作製し、これらの吸光度の変化、および既存の手法により推定した Cl^- 濃度の精度を把握した。これらの結果より、多種細骨材を用いた場合にも適用可能な推定手法について検討した。

2. 近赤外分光法の概要^{4),5)}

近赤外分光法は 1960 年代に米国農務省 (USDA) を中心に穀物の蛋白、水分、脂質の測定法として開発され、現在では有機物ばかりでなく無機物の分析等、幅広く応用されている。物質は様々な分子で構成されており、各分子にはその分子特有の光を吸収する性質を持っている。近赤外分光法は、その吸光特性を利用して物質に含まれる特定の分子や濃度を検出する技術の一つである。

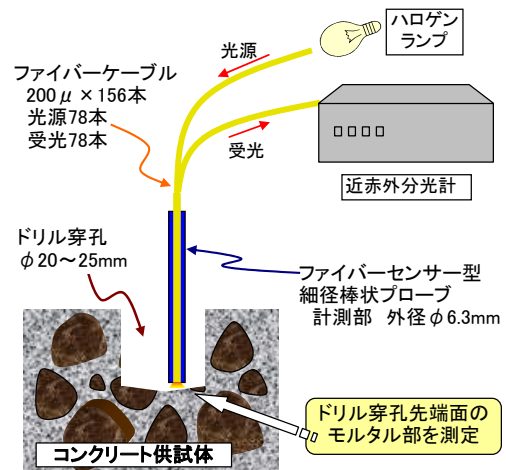


図-1 近赤外分光法によるコンクリート構造物の測定例

*1 (株) フジタ建設コンサルタント 第二事業部長 (正会員)

*2 徳島大学大学院 先端技術科学教育部 知的力学システム工学専攻

*3 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門准教授 工博 (正会員)

*4 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授 工博 (正会員)

表-1 細骨材の種類と物理的性質

種別 (記号)	骨材種類 (産地)	混合割合 (%)	密度(g/cm ³)		吸水率 (%)	塩化物量 (%)
			表乾	絶乾		
標準砂 S	セメント強さ試験用	100	—	2.64	0.42	—
A	粗：川砂(吉野川)	70	2.60	2.55	1.76	0.0010
	細：川砂(吉野川)	30	2.60	2.55	2.11	0.0010
B	粗：砕砂(阿南市)	70	2.58	2.54	1.78	—
	細：海砂(下関市)	30	2.57	2.53	1.61	—
C	粗：川砂(那賀川)	60	2.59	2.55	1.66	0.0020
	細：海砂(呼子町)	40	2.61	2.56	1.83	—
D	粗：川砂(旧木沢村)	60	2.61	2.56	1.87	0.0000
	細：海砂(呼子町)	40	2.57	2.52	2.12	0.0180
E	粗：川砂(野根川)	60	2.60	2.55	2.13	0.0006
	細：海砂(下関市)	40	2.57	2.53	1.49	0.0150

注)：表中の—は本実験に使用したロットの測定値が得られていないことを示す。

表-2 細骨材の岩石鑑定結果

構成		A	B	C	D	E	主な構成鉱物
種別	粗砂	川砂	砕砂	川砂	川砂	川砂	
	細砂	川砂	海砂	海砂	海砂	海砂	
岩石名	砂岩	++	+++	++++	+++	+++	石英
	シルト岩	++	++	+++	++	+++	石英, 長石
	細粒石英	++++	+	++	+	++	石英
	緑色岩	+					角閃石, 斜長石, 緑廉石
	チャート			+			石英
	輝岩				+	+	輝石
	他鉱物粒	輝石	輝石	角閃石			
貝などの殻	無	有	有	有	有	無	

注)：表中の+は量比を示す。

著者らが行ってきた近赤外分光法によるコンクリート内部の測定例を図-1に示す。

3. 実験概要

3.1 細骨材の物理的特性と構成鉱物

本実験では、既往の研究で使用したセメント強さ試験用標準砂(記号：S, セメント協会)と徳島県内の生コンクリート製造工場5カ所(A, B, C, D, E)で使用されている細骨材を使用した。これらの細骨材の物理的性質を表-1に示す。A~Eの5種類の細骨材について、偏光顕微鏡観察による岩石鑑定結果を表-2に示す。細骨材Aは緑廉石および輝石の鉱物粒が含まれ、細骨材Bは輝石の鉱物粒が、細骨材DおよびEは輝岩を含有しているのが特徴である。ただし、いずれの骨材も砂岩やシ

ルト岩が主な岩石として含まれているため、これらを構成する鉱物の中には石英と長石以外の角閃石や雲母等の造岩鉱物も含有しているものと考えられる。

3.2 モルタル供試体の作製とドリル粉末の採取

本実験で用いたモルタルの基本配合を表-3に示す。セメントには普通ポルトランドセメント(密度：3.16 g/cm³, 比表面積：3270 cm²/g), 細骨材には3.1で示した6種類を用いた。モルタルへの初期混入Cl⁻量は、0, 1, 4, 15 kg/m³の4水準とし、練混ぜ水にNaClを溶解して混入した。なお、NaClを混入した配合については、基本配合の単位細骨材量からNaCl混入量を差し引いて調整を行った。

モルタル供試体は図-2に示す100×100×200 mmの角柱供試体とし、含有Cl⁻量の同じ供試体を2体ずつ作

製した。すべての供試体は打設の翌日に脱型し、20℃恒温室中で28日間封緘養生を行った。28日間封緘養生した供試体の底面側から集塵機能付きのコンクリート用ハンマードリルを用いて直径φ20mmのドリルビットにより削孔を行い、粉体試料を各供試体から50g程度ずつ採取した。採取したドリル粉末を用いて、JIS A 1154に準拠した電位差滴定法により全Cl⁻量を測定するとともに、後述する方法で、近赤外分光法による測定を行った。

3.3 近赤外分光法の測定方法

近赤外分光法による吸光度の測定には、ASD社製の可搬型分光装置を用いた。この分光装置は室外でも使用可能であり、350~2,500nmの高波長域をサンプリング間隔1.4nmと2nmで高速スキャンができ、連続波長をリアルタイムで表示可能である。計測にはφ20mmの範囲の平均値を読み取る光源受光一体型のコンタクトプローブを用い、測定基準となる白板はセラミック製スペクトロン標準反射板を使用した。

実際の測定は、ハロゲン光源以外の日射等の影響を避けるために、細骨材または粉体試料を入れた専用セル（内径30mm×高さ13mm、計測内容量約10g）の石英ガラス面に対して、プローブを直接接触させて以下の手順で計測した。

- 1) 白板の反射光の強さ $I_s(\lambda)$ を測定
- 2) 試料の反射光の強さ $I(\lambda)$ を測定
- 3) 式(1)により反射率 $R(\lambda)$ を算定し、これを用いて式(2)により吸光度 $A(\lambda)$ を算出

$$R(\lambda) = \{I(\lambda) / I_s(\lambda)\} \quad (1)$$

$$A(\lambda) = \log \{1 / R(\lambda)\} \quad (2)$$

4. 実験結果

4.1 細骨材の吸光度スペクトル

鉱物や岩石の吸光特性は古くから研究^{6),7),8)}されているが、主にリモートセンシング技術として進められている。そのため、骨材を対象とした研究は少ない。そこで、表-2で示した岩石鉱物の標本単体を近赤外分光法により吸光度測定を行った。既往の検討^{1),2),3)}により、モルタル中のCl⁻濃度は波長2,266nm付近の吸光度と相関が高いことが確認されていることから、波長2,100~2,400nm付近における吸光度スペクトルを図-3に示す。図-3より、長石は波長2,210nm付近に、緑簾石および輝石は波長2,270nm付近に、黒雲母は波長2,250nmおよび2,340nm付近にそれぞれ吸光度のピークが見られる。また、石英および角閃石は波長2,210nm付近に僅かな吸光度ピークが見られる。図-4には本実験に用いた細骨材の吸光度スペクトルを示す。石英が主な構成鉱物であ

表-3 モルタル供試体の基本配合

W/C (%)	単体量 (kg/m ³)		
	W	C	S
50	288	576	1362

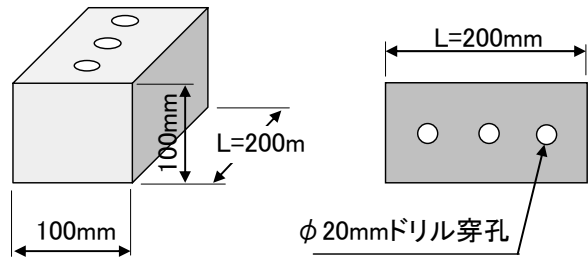


図-2 供試体寸法

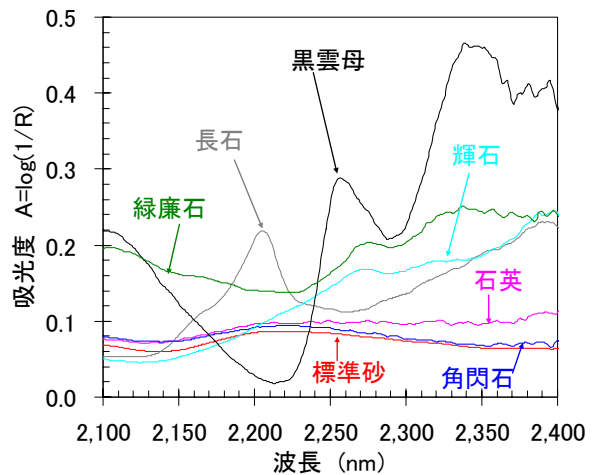


図-3 岩石鉱物標本の吸光度スペクトル

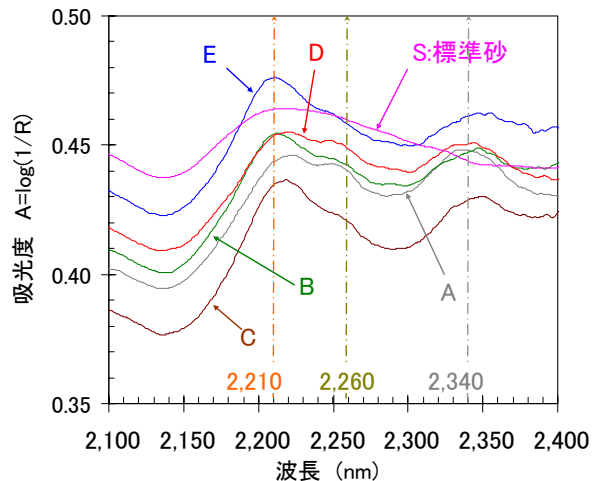


図-4 細骨材の吸光度スペクトル

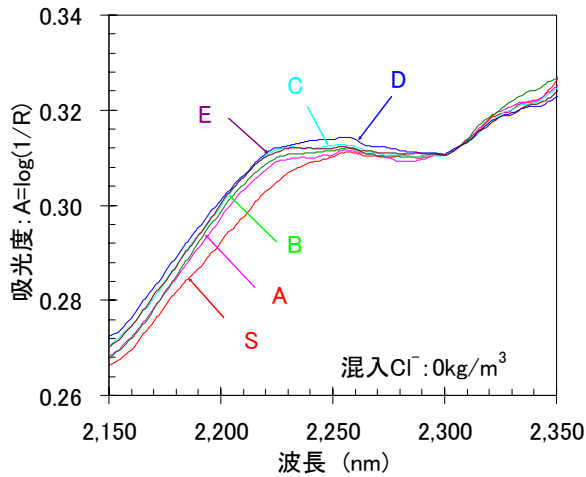


図-5 モルタル粉末の吸光度スペクトル
(混入 Cl^- 量 = 0 kg/m^3)

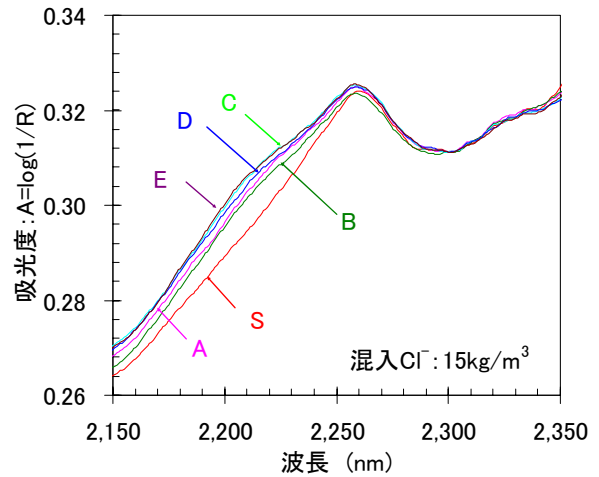


図-6 モルタル粉末の吸光度スペクトル
(混入 Cl^- 量 = 15 kg/m^3)

る標準砂は波長 2,210nm 付近を凸型とした滑らかな吸光度スペクトルを示している。これに対して、細骨材 A～E は全体的に吸光度の変化が大きく、波長 2,210nm 付近に長石によるものと推察される大きな吸光度のピークが見られる。さらに、細骨材 E, B および C は波長 2,350nm 付近にピークが見られ、細骨材 A および D は波長 2,340nm 付近のピークと、波長 2,260nm 付近に小さなピークが見られる。これらのピークは緑廉石、輝石および黒雲母によるものと推察されるが、特に、細骨材 A および D の波長 2,260nm 付近に見られるピークは他の細骨材と比べてやや大きいため、これらの含有割合が比較的多いものと推察される。

4.2 モルタル粉末試料の吸光度スペクトル

混入 Cl^- 量を 0 kg/m^3 および 15 kg/m^3 としたモルタル供試体から採取したドリル粉末の吸光度スペクトルを、それぞれ図-5 および図-6 に示す。これらは波長 2,300nm にベースラインを合わせて図示している。図-5 によると、波長 2,220nm～2,300nm 付近の吸光度はほぼ同じレベルとなっており、波長 2,260nm 付近にわずかな吸光度のピークが見られる。これは、波長 2,252nm に吸光度ピークを示す²⁾ モノサルフェートと緑廉石、輝石および黒雲母が影響した可能性がある。これに対して図-6 に示すように混入 Cl^- 量を 15 kg/m^3 とした場合は、波長 2,260nm 付近の吸光度のピーク高さが大きい。また、標準砂 S を除く細骨材 A～E を用いた場合は、波長 2,210nm 付近にも長石によるものと思われるわずかなピークが見られる。これらから、モルタル試料の吸光度スペクトルは使用した細骨材自体の吸光度スペクトルの影響を受けているものと推察される。

次に、標準砂 S および細骨材 A を用いたモルタル供試体から採取した粉末試料の波長 2,300nm にベースライン

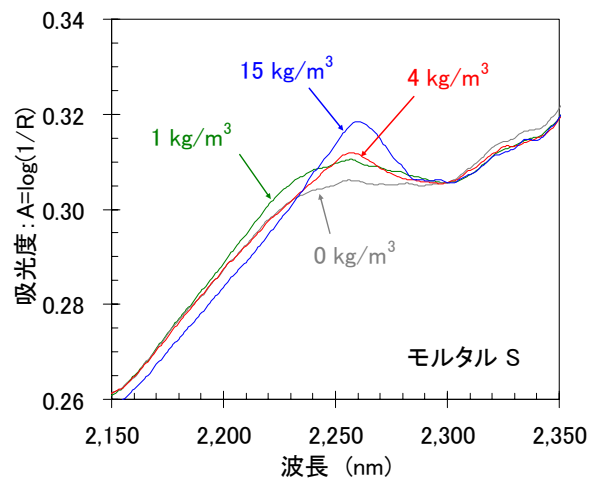


図-7 モルタル粉末 (S) の吸光度スペクトル

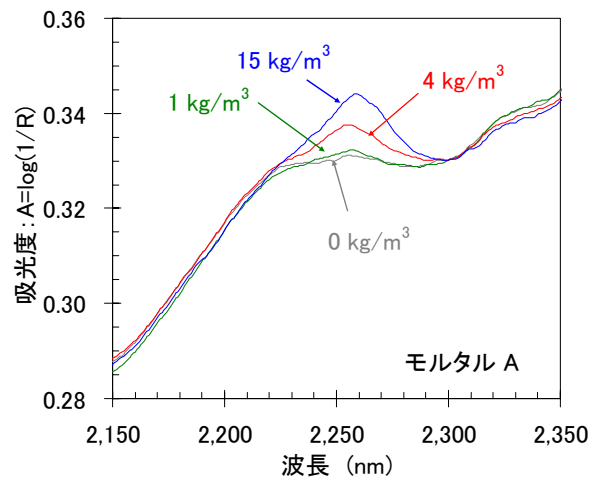


図-8 モルタル粉末 (A) の吸光度スペクトル

を合わせた吸光度スペクトルを、それぞれ図-7および図-8に示す。両者とも波長 2,266 nm 付近に吸光度のピークが認められ、このピークの高さは、モルタルに混入した Cl⁻濃度に比例して大きくなっている。そこで、この吸光度スペクトルを用いて固相 Cl⁻であるフリーデル氏塩との相関を確認⁹⁾している式(3)で定義される波長 2,266nm における差スペクトルを求めた。

$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} - \left(Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times (\lambda_{2,266} - \lambda a) \right) \quad (3)$$

ここに、 $\Delta A_{2,266}$: 差スペクトル

$A_{2,266}$: 波長 2,266nm の吸光度

$\lambda a, \lambda b$: 波長 a(2,230), 波長 b(2,300)

Aa, Ab : 各波長における吸光度

式(3)で求めたモルタル粉末試料の差スペクトルを図-9に示す。図-9において差スペクトルはいずれの混入 Cl⁻量とした場合であっても、標準砂 S が最も大きく、次に細骨材 D が大きい値となっている。4.1 で述べたように、標準砂 S は波長 2,210nm 付近の吸光度ピークが小さく、細骨材 D は波長 2,260nm 付近のピークが他の細骨材より大きいことが原因と考えられる。このように、モルタル粉末の差スペクトルは同一の混入 Cl⁻量であっても、使用材料である細骨材そのものの吸光度の影響を受け、細骨材の種類に応じて異なる値となることが分かった。以上の差スペクトルと各モルタル中の全 Cl⁻濃度との相関関係を図-10に示す。全体的に、全 Cl⁻濃度の増加に伴って差スペクトルが大きい値となっているが、細骨材の種類に応じて関係は少し異なっている。図-9と同様、標準砂 S と細骨材 D を用いたモルタルの全 Cl⁻濃度に対する差スペクトルが他の場合より大きい。

4.3 重回帰分析による全 Cl⁻濃度の推定

既往の検討²⁾において、標準砂と多種類のセメントを使用した場合、同一の全 Cl⁻濃度であってもセメント種類により差スペクトルは異なる値となった。これに対して、式(4)に示す重回帰分析を用いることによりセメント種類が異なる場合でも精度良く全 Cl⁻濃度を推定することが可能であった。そこで、本実験においても同様に式(4)に示す重回帰分析を試みた。Cl⁻量の混入により変化する波長範囲として波長 2,230nm 及び 2,300nm、フリーデル氏塩のピーク波長 2,266nm、モノサルフェートのピーク波長 2,252nm、の 4 波長の吸光度を説明変数とし、図-10と同じ全 Cl⁻濃度を目的変数とした。分析結果を図-11および表-4に示す。両者に線形関係が見られるものの、強い相関関係にまで至っていない。これは、図-4で示したように細骨材の種類により吸光度特性が異なるため、多種類の細骨材を使用したモルタルに適

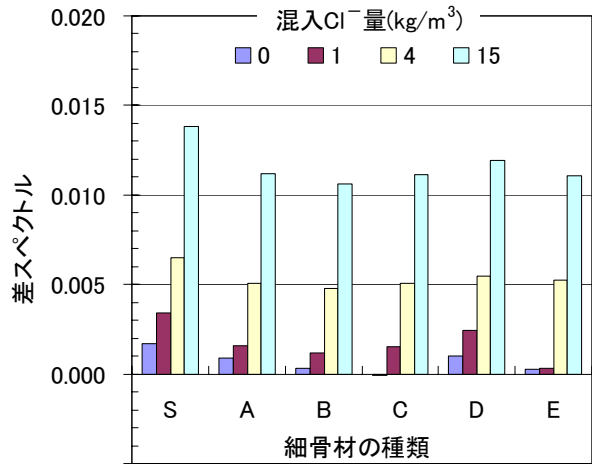


図-9 モルタル粉末の差スペクトル

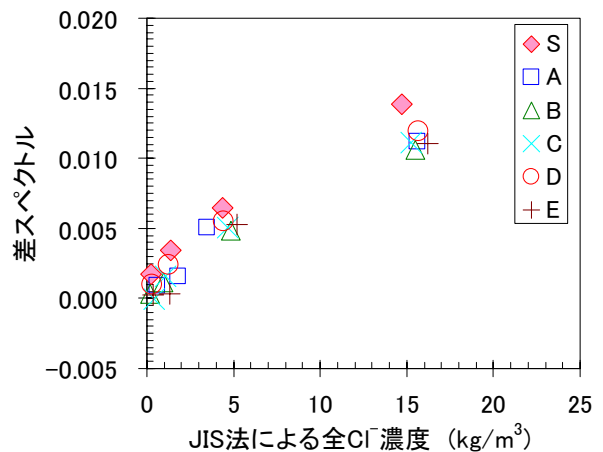


図-10 全 Cl⁻濃度と差スペクトルの関係

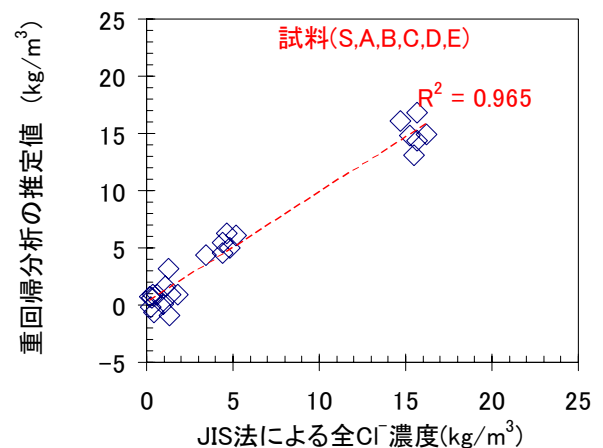


図-11 重回帰分析の結果 (S, A, B, C, D, E)

用した場合には推定精度が低下する可能性があることを示している。そこで、コンクリート構造物を構築する場合の生コンクリート製造工場からの現実的な供給を

表-4 重回帰分析の結果

細骨材	R ²	a 切片	b 2,230	c 2,252	d 2,266	e 2,300
S~E	0.96	-4.48	-54.8	-1292.8	2436.6	-1074.5
B,C	0.99	7.83	-851.8	-1217.4	2480.4	-429.2

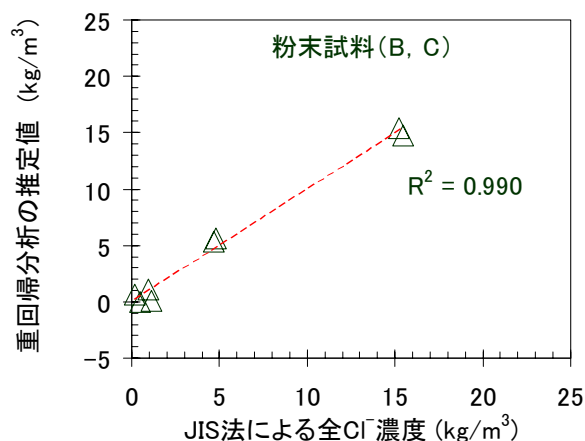


図-1 2 重回帰分析の結果 (B, C)

$$C_{\text{total}} = a + b \cdot A_{2,230} + c \cdot A_{2,252} + d \cdot A_{2,266} + e \cdot A_{2,300} \quad (4)$$

ここに、 C_{total} : 全Cl⁻濃度 (kg/m³)

a, b, c, d, e : 切片および定数

A : 各波長(nm)における吸光度

考えて、最寄りの2工場から供給される場合を想定した。ここでは、細骨材BおよびCを使用したモルタル粉末の測定結果に対して、式(4)の重回帰分析を行った結果を図-1 2および表-4示す。これによると、推定値は測定値とほぼ一致している。なお、他の2種類の組合せにおいても同様の結果が得られた。これらは目的変数が少ないこともあるが、細骨材の種類が少ない場合は細骨材特有の吸光度特性のパラツキも少ないため、モルタル中の全Cl⁻濃度を精度よく推定できたものと考えられる。

5. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 生コンクリート工場で使用されている細骨材は多種類の岩石や鉱物で構成されており、各工場における細骨材は含有鉱物の違いにより異なる吸光度スペクトルを示した。
- (2) 混入Cl⁻量を変化させたモルタル供試体から採取したドリル粉末に対して近赤外分光法による測定を行った結果、混入Cl⁻量の増加に伴って波長2,266nmにおける差スペクトルは増大した。
- (3) モルタル粉末の差スペクトルは同一の混入Cl⁻量で

あっても、使用材料である細骨材そのものの吸光度の影響を受け、細骨材の種類に応じて異なる値となった。

- (4) 6種類の細骨材からなるモルタル粉末試料に対して近赤外分光法で測定した波長2,230nm, 2,252nm, 2,266nmおよび2,300nmの4波長の吸光度を用いて重回帰分析を行った結果、全Cl⁻濃度の推定精度はやや低かった。
- (5) 2種類の細骨材を用いたモルタル粉末試料の場合には、(4)と同様の重回帰分析によりモルタル中の全Cl⁻濃度を比較的精度よく推定できた。

謝辞：

本研究を行うにあたり、徳島大学の橋本親典教授と渡邊健先生に助言を頂きました。細骨材の岩石鑑定は(株)四電技術コンサルタントの三浦正純氏に協力を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.29, No.2, pp.769-774, 2007.7
- 2) 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオン量の推定, Cement Science and Concrete Technology, No.61, pp.189-196, 2008.2
- 3) 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 近赤外分光法を用いたコンクリート中の塩化物イオン濃度の推定手法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.745-750, 2008.7
- 4) 尾崎幸洋, 河田聡: 近赤外分光法, 日本分光学会 測定法シリーズ 32, 学会出版センター, 1998
- 5) 岩本睦夫, 河野澄夫, 魚住純: 近赤外分光法入門 幸書房, 1994
- 6) Hunt, G.R.: Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near-infrared, Geophysics 42, pp.501-513, 1977
- 7) Clark, R.N., T.V.V. King, M. Klejwa, G. Swayze, and N. Vergo: High Spectral Resolution Reflectance Spectroscopy of Minerals, J. Geophys Res. 95, pp.12653-12680, 1990
- 8) F. M. Howari, P. C. Goodell, and S. Miyamoto: Spectral Properties of Salt Crusts Formed on Saline Soils, Published in J. Environ. Qual. 31, pp.1453-1461, 2002
- 9) 古川智紀, 上田隆雄, 郡政人, 七澤章: 近赤外分光法によるモルタル中のフリーデル氏塩含有量の推定, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.843-848, 2008.7